

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-228016

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 11/02		9280-4H		
B 0 1 J 31/14	X	8017-4G		
31/28	X	8017-4G		
C 0 7 C 2/30				
31/125		8930-4H		
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 14 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平5-247135

(22)出願日 平成 5 年(1993)10月 1 日

(31)優先権主張番号 特願平4-267570

(32)優先日 平 4 (1992)10月 6 日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

(72)発明者 佐藤 啓一

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 河原木 裕二

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 東野 泰子

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

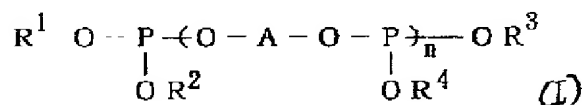
菱化成株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54)【発明の名称】 低級オレフィンの二量化法およびそれを用いたアルコールの製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 ニッケル化合物、有機アルミニウム化合物および一般式 I :



(R¹ , R² , R³ 及びR⁴ は置換基を有してもよいフェニル基を表わし、互いに異なってもよく、うち2つ以上はオルト位に置換基として炭化水素基を有し、A は2価の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表わし、夫々置換基を有してもよく、n は0又は1である) のホスファイト化合物を含有する触媒を使用する低級オレフィンの二量化法、並びに二量化生成オレフィンをヒドロホルミル化反応および水素化反応に供するアルコールの製造方法。

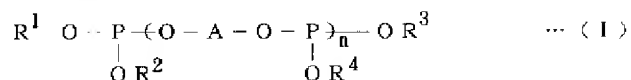
【効果】 高活性で分岐度の低いオレフィン混合物を経済性良く製造でき、また該オレフィン類を用いて製造されるアルコールは、可塑剤原料として総合的に優れた性能を示し、工業的利用価値が大きい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 低級オレフィンを触媒の存在下に二量化するにあたり、ニッケル化合物、有機アルミニウム化合

物および一般式(1)：

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は置換基を有していてもよいフェニル基を表わし、互いに異なってもよく、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のうち少なくとも2つはオルト位に置換基として炭化水素基を有しており、Aは2価の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表わし、夫々置換基を有していてもよく、 n は0又は1である)で表わされるホスファイト化合物を含有する触媒を使用することを特徴とする低級オレフィンの二量化法。

【請求項2】 請求項1に記載の二量化法で得られる生成オレフィンをヒドロホルミル化反応および水素化反応に供することを特徴とするアルコールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエチレン、プロピレン、ブテン等の低級オレフィンを特定の触媒を用いて二量化する方法、並びに該二量化の生成物を用いるアルコールの製造方法に関する。本発明の二量化法によって製造されるオレフィンの二量化生成物は、これを例えばRh触媒等の第VIII族金属系触媒の存在下に一酸化炭素および水素と反応させてヒドロホルミル化し、得られたアルデヒドを更に水素化することによってアルコールとすることができる。該アルコールをフタル酸等のカルボン酸によりエステル化したものは合成樹脂の可塑剤として使用できるので産業上有用な化合物である。

【0002】

【従来の技術】エチレン、プロピレン、ブテン等の低級モノオレフィンを均一二量化反応させる触媒系についてはこれまで盛んに研究が行なわれている。触媒としては遷移金属を中心触媒成分とするチーグラ型触媒が通常、低級モノオレフィンの二量体選択性の面で優れており、中でもニッケル化合物と有機アルミニウムハロゲン化物との混合物から得られる触媒を使用した場合は、二量化活性及び選択性共に良好な結果が得られている。

【0003】また、上記した触媒成分と共に第3の添加剤として有機リン化合物を併用した触媒系に関しても多くの研究がなされており、これら添加剤が触媒活性、生成物選択性に対して影響を及ぼすことも知られている。これら有機リン化合物を併用した触媒系として、例えば、特公昭46-34007号では、 π -アリル型ニッケル錯体と有機アルミニウムハロゲン化物及び有機ホスフィンから成る触媒系を開示している。また、特公昭48-30241号ならびに特公昭50-30041号では各々、 $(\text{R}_4\text{P})^+ (\text{R}_3\text{PNiX}_3)^-$ (R は

ヒドロカルビル基又は水素、 X は塩素、臭素又はヨウ素を表わす)、 $\text{NiX}'_2 (\text{PR}'_3)_2$ (X' は、塩素、臭素又はヨウ素、 R' は、アルキル基を示す)で表わされるニッケルの有機ホスフィン錯体から成る触媒系を開示している。更に、特公昭57-169433号ではニッケル化合物、アルキルアルミニウムおよび3価のリン化合物に第4の添加剤としてハロゲン化フェノールと水を添加した触媒系を開示している。そして、この場合の3価のリン化合物としては上記したような有機ホスフィンの他に3価の有機ホスファイト化合物、例えば、トリエチルホスファイト、トリ- n -オクチルホスファイト、トリフェニルホスファイト等の使用を開示している。

【0004】また、ナフサの熱分解または重質油の接触分解によって多量に得られる炭素数4の留分から抽出分離して得られる n -ブテン類の二量化についても、改良されたオクテン収率を与える方法として、特公平3-42249号には、5~20個の炭素原子を有する高級モノ-またはジ-カルボン酸のニッケル塩および有機ホスフィンとハロゲン化ニッケルとの配位錯体からなる群から選ばれるニッケル化合物と有機アルミニウム化合物および水素から成る触媒系が開示されている。

【0005】一方、上記した低級オレフィンの二量化法で得られる生成オレフィン、例えばオクテン類をヒドロホルミル化反応及び水素化反応に供することにより得られる炭素数9のアルコール(以下、「INA」という)が塩化ビニル系樹脂の可塑剤の原料として好適に使用されることも既に知られている(米国特許第789777号、特公昭61-15849号等)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記の通り、二量化反応に用いる配位子として種々の有機リン化合物が提案されているが、これらは工業的実施のためには必ずしも満足しうるものではない。というのは、上記記載の触媒系は空気に対して極めて不安定であるために取り扱い方法が困難である、また触媒の合成が複雑であるという欠点を有するからである。また、上記記載の触媒系についても複雑なニッケル錯体を別途合成する必要があるために工業的実施には困難を伴う。

【0007】また、反応原料がプロピレンまたはブテン類の場合の二量化反応生成物は、直鎖状化合物ならびに種々の分岐状化合物の混合物として得られるのが一般的である。これら生成物を例えば前述した可塑剤用アルコールの用途に用いる場合には、一般式的分岐度が低いほ

うがアルコールの合成手段として有用なヒドロホルミル化反応の反応速度は速く、かつ得られるアルコールの分岐度も低い。分岐度の低いアルコールの方が耐熱性や低温柔軟温度等の可塑剤用アルコールとして要求される性能が優れているなどの利点があるため、このような分岐度の低い二量化オレフィンを選択的に製造できる方法の出現が現在なお望まれている。この点で上記及び記載の触媒系では二量化活性は高いものの、生成物中に分岐を2つ有するオレフィンの割合が高いために上述した分野への利用にはあまり適切ではない。

【0008】このように、低級オレフィンの二量化反応触媒として種々の有機リン化合物を助触媒とした触媒系が提案されているが、触媒の安定性、合成方法、触媒効率さらには生成物選択性の面から工業的実施のためには必ずしも満足しうるものではなく、今だなお問題がある。本発明方法は、上記低級オレフィンの二量化生成物の工業的利用価値の大きい可塑剤用アルコールへの適用を目的の1つとしている。

【0009】従って、触媒効率及び目的生成物選択性に

【0012】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は置換基を有していてもよいフェニル基を表わし、互いに異なってもよく、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のうち少なくとも2つはオルト位に置換基として炭化水素基を有しており、Aは2価の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表わし、夫々置換基を有していてもよく、nは0又は1である)で表わされるホスファイト化合物を含有する触媒を使用することを特徴とする低級オレフィンの二量化法、並びに該低級オレフィンの二量化法で得られる生成オレフィンをヒドロホルミル化反応および水素化反応に供することを特徴とするアルコールの製造方法、を要旨とするものである。

【0013】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の二量化方法で使用される低級オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン類、ペンテン類等それぞれの単品の他にこれらの混合物も含まれるが、可塑剤用アルコールへの適用を考慮した場合、プロピレン、ブテン類、ペンテン類の単品及びこれらの混合物、特にブテン類が好ましい。

【0014】ブテン類としては、ナフサ等の炭化水素油の熱分解によって得られる C_4 留分(BB留分)からブタジエンおよびイソブテンを分離した後のn-ブテン含

優れた二量化反応触媒系の開発、および得られた二量化生成物を用いて分岐度の少ない、特に可塑剤用として優れたアルコールを製造する方法を開発することが本発明の解決すべき課題である。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記した低級オレフィンの二量化法ならびに得られた二量化生成物を用いたアルコールの製造における課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、(i)特定の二量化触媒が二量化生成物選択性を高めつつ、極めて高活性に反応を進行させ得ることを見出し、更に(ii)該二量化生成物を用いて可塑剤用アルコールを製造した場合に、可塑剤性能、特に耐熱性や低温柔軟温度が改善されることを見出して本発明を完成した。即ち、本発明は、低級オレフィンを触媒の存在下に二量化するにあたり、ニッケル化合物、有機アルミニウム化合物および一般式(I)：

【0011】

【化2】

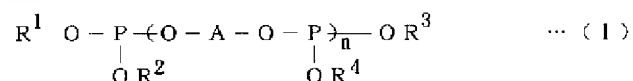
有率の高いブテン留分などが好適に使用出来る。また、重質油等の炭化水素油の接触分解(FCCなど)によって得られるBB留分は主にブテン及びブタンの混合物であり、これからイソブテンを蒸留分離した後のn-ブテン含有率の高いブテン留分なども好適に使用出来る。

【0015】これらブテン類の二量化反応においては、本発明で用いられる特定の触媒系を使用することによって、低分岐度のオクテンを高活性で製造することが出来る。ここで分岐度とは主鎖の炭化水素に分岐したメチル基、エチル基等の数を表し、例えば、n-オクテン、3-メチルヘプテンおよび3,4-ジメチルヘキセンの分岐度は夫々0、1および2であり、オクテンの混合物の平均分岐度とはこれらの平均値である。例えば、3-メチルヘプテンと3,4-ジメチルヘキセンとが等量含まれている混合オクテンの場合の平均分岐度は1.5である。

【0016】本発明で用いられる二量化反応触媒は、(i)ニッケル化合物、(ii)有機アルミニウム化合物、及び(iii)一般式(I)：

【0017】

【化3】



【0018】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は置換基を有していてもよいフェニル基を表し、互いに異なってもよく、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のうち少なく

とも2つはオルト位に置換基として炭化水素基を有しており、Aは2価の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表し、夫々置換基を有していて

もよく、 n は0又は1である)で表わされるホスファイト化合物から成る触媒系である。

【0019】本触媒系で用いられるニッケル化合物は特に限定されず、公知の化合物が使用される。例えば、ギ酸ニッケル、酢酸ニッケル、オクタン酸ニッケル、ドデカン酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、オレイン酸ニッケル、安息香酸ニッケルなどのニッケルのカルボン酸塩、ビス・アセチルアセトナート・ニッケル、ビス・シクロオクタジエン・ニッケルなどのニッケルの錯化合物、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケルなどのニッケルの無機酸塩等入手の容易なニッケル化合物が挙げられるが、これらニッケル化合物の中では炭素数1~18のニッケルカルボン酸塩およびビス・アセチルアセトナート・ニッケル錯化合物が好適に用いられる。

【0020】また、有機アルミニウム化合物としては公知の化合物が使用できる。例えば、一般式 A_1R_3 (ここで R は炭素数1~5個のアルキル基を表わす)で示されるトリアルキルアルミニウム化合物、具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -プロピルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ n -オクチルアルミニウム等、あるいは一般式 A_1R_2X 、 A_1RX_2 、 $A_1_2R_3X$ (ここで R は炭素数1~5個のアルキル基を表わし、 X はハロゲン原子を表わす)で示されるモノハロゲン・ジアルキルアルミニウム、ジハロゲン・モノアルキルアルミニウムあるいはセスキハロゲン・アルキルアルミニウム化合物、具体的にはジエチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等、更には前記したトリアルキルアルミニウムやハロゲン・アルキルアルミニウムが部分的に加水分解された有機アルミノキサン化合物等を挙げることができる。これら有機アルミニウム化合物の中でもハロゲン化アルキルアルミニウム化合物が好ましく、中でもエチルアルミニウムジクロリド等のジハロゲン・モノアルキルアルミニウム化合物がより好ましい。

【0021】本発明方法では、ニッケル化合物及び有機アルミニウム化合物から成る触媒系に前記した一般式(I)で示される特定のホスファイト化合物を共存させることにより、従来触媒系に比較して活性が上がり、分岐度の低い二量化オレフィン混合物を得ることができる。触媒構成成分に上記ホスファイト化合物が無い場合や、他のホスファイト化合物、例えば、トリアルキルホスファイトやオルト位に置換基を有していないトリアルールホスファイト等を用いても二量化活性は低く、また、得られるオレフィンの分岐度も不十分なものであり、これらオレフィンを原料として製造される可塑剤用

アルコールの性能も必ずしも満足できるものではない。

【0022】本発明で使用されるホスファイト化合物は前記一般式(I)で表わされる。上記式中 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 において、オルト位に炭化水素基を有するフェニル基における置換基の炭化水素基としては、例えばアルキル基、アラルキル基、アリール基及びシクロアルキル基等が挙げられ、中でも炭素数3~20のアルキル基が好ましく、更に炭素数3~6のアルキル基がより好ましく、イソプロピル基、第3級ブチル基、第3級ペンチル基、第3級ヘキシル基などが例示される。オルト位以外の置換基としては、上記したオルト位の例示置換基の他にメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基等が挙げられるが、中でも炭素数1~6のアルキル基が好適に用いられる。

【0023】 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 における置換基であるオルト位の炭化水素基の数は、(i) $n=0$ の場合、即ち、単座ホスファイト化合物では、置換基の種類にもよるが、安定性及び合成上の工業的なメリットから3つがより好ましく、また、(ii) $n=1$ の場合、即ち、二座ホスファイト化合物では、置換基の種類にもよるが、安定性、合成上の工業的なメリットから4つが好ましい。

【0024】また、前記一般式(I)中で $n=1$ の場合、基 A は、通常、2価の炭素数2~6の脂肪族炭化水素基(好ましくはエチレン基、プロピレン基、ブチレン基)、炭素数4~12の脂環族炭化水素基(好ましくはシクロヘキシレン基)、又は炭素数6~12の芳香族炭化水素基(好ましくはフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基)を表し、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、フェニル基、シクロヘキシル基等の置換基(好ましくはアルキル基さらに好ましくは炭素数1~6のアルキル基)を有していてもよい。

【0025】更に、基 A は $-R-$ または $-R-B-R-$ で表わされる(ここで R は上記した2価の脂肪族炭化水素基、2価の脂環族炭化水素基又は2価の芳香族炭化水素基と同義であり、各基は炭素数1~10のアルキル基、1~5のアルコキシ基、フェニル基、シクロヘキシル基等の置換基(好ましくはアルキル基さらに好ましくは炭素数1~6のアルキル基)を有していてもよい。また、 B は $-CR^5R^6-$ 、 $-S-$ 及び $-O-$ から成る群から選ばれる基を表し、基 R^5 及び R^6 は水素原子、炭素数1~5のアルキル基から選ばれる基を表す)。

【0026】具体的には、 $-(CH_2)_n-$ ($n=2\sim6$)、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2-C(CH_3)_2CH_2-$ 等のアルキレン基、1,2-シクロブチレン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,2-フェニレン基、1,4-フェニレン基、2,3-ナフチレン基、1,8-ナフチレン基、2,2'-ビフェニレン基、2,2'-メチレンビ

スフェニレン基、4, 4'-メチレンビスフェニレン基、4, 4'-チオビスフェニレン基、1, 2-シクロヘキサジメチレン基等の基が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0027】一般式(I)で表わされるホスファイト化合物が、二量触媒の構造あるいは反応性に対してどのように効いているのかについての詳細は不明であるが、 R^1 , R^2 , R^3 及び R^4 のうち少なくとも2つはオルト位に置換基を有することによって、ルイス酸としての有機アルミニウム化合物との望ましくない反応が防止され、結果として安定かつ活性な触媒構造が保持されているものと考えられる。

【0028】前記の一般式(I)で表わされるホスファイト化合物の調製法については、特に制限はないが、例えば、一般式(I)で $n=0$ の場合には R^1 , R^2 及び R^3 に対応するフェノール化合物と三塩化リンとをトルエンのような溶媒中でアミン化合物の存在下に反応させることで容易に製造することができる(R^1 , R^2 及び R^3 は一般式(I)におけるのと同義)。

【0029】また、一般式(I)で $n=1$ の場合には R^1 , R^2 , R^3 及び R^4 に対応するフェノール化合物と三塩化リンとを反応させることで、中間体 $C1P(OR^1)(OR^2)$ 又は $C1P(OR^3)(OR^4)$

(R^1 , R^2 , R^3 及び R^4 は一般式(I)におけるのと同義)を各々生成させ、この中間体を一般式A(OH)₂(式中、Aは前記一般式(I)におけるのと同義)で表わされる化合物と反応させて対応するホスファイト化合物にすることにより容易に製造することができる。

【0030】上記した R^1 , R^2 , R^3 及び R^4 に対応するフェノール化合物の中で、オルト位に炭化水素基を有するフェノール化合物としては、例えば、2-メープチルフェノール、2, 4-ジ-メープチルフェノール、2-イソプロピルフェノール、2-メ-アミルフェノール、2-メ-ヘキシルフェノール、2, 4-ジ-メ-アミルフェノール、6-メープチル-2, 4-キシレノール、3-メープチル-4-ヒドロキシアニソール、3-メープチル-4-ヒドロキシビフェニル、2-メープチル-p-クレゾール等が挙げられる。

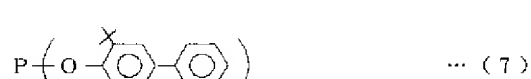
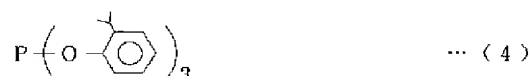
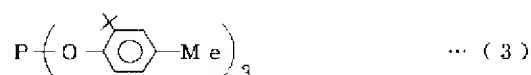
【0031】また、上記した一般式A(OH)₂で表わされる化合物としては、例えば、2, 5-ジ-メープチルヒドロキノン、2, 5-ジ-メ-アミルヒドロキノン、2, 5-ジメチルヒドロキノン、ビスフェノールA、4, 4'-メチレンビス(2-メチル-6-メープチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-メープチルフェノール)、4, 4'-チオビ

ス(2-メチル-6-メープチルフェノール)、2, 2'-ビフェニルジオール、2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-メープチルフェノール)、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、cis-1, 2-シクロヘキサジオール、cis-1, 2-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

【0032】本発明において用いられる前記一般式(I)で表わされるホスファイト化合物の代表例を次に示す。

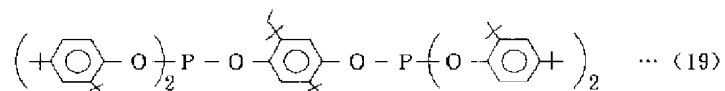
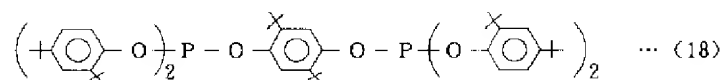
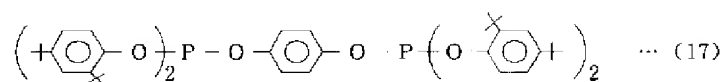
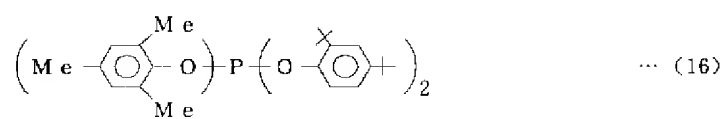
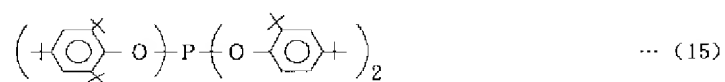
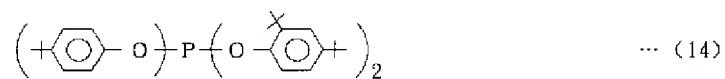
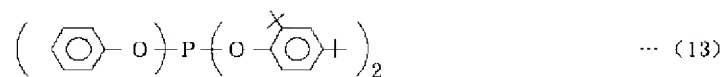
【0033】

【化4】



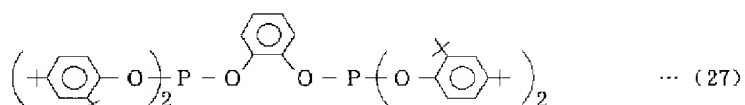
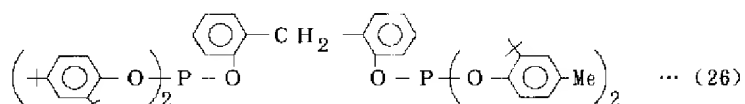
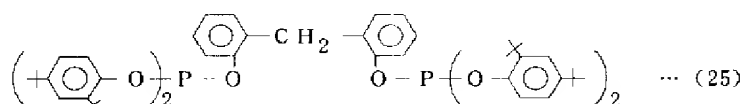
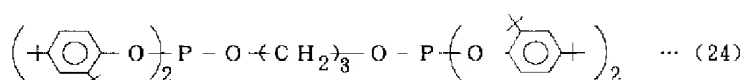
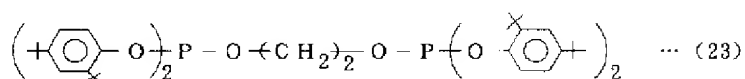
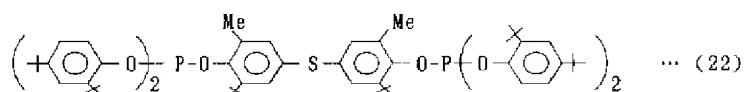
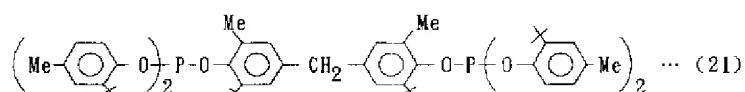
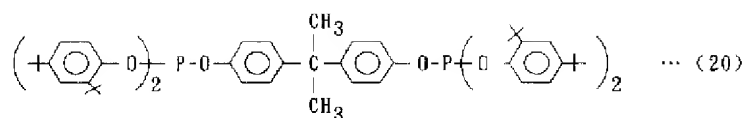
【0034】

【化5】



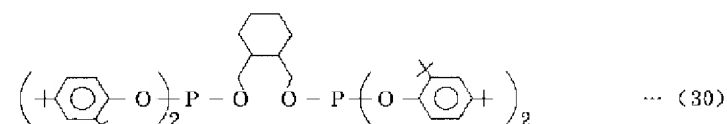
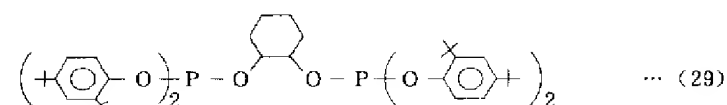
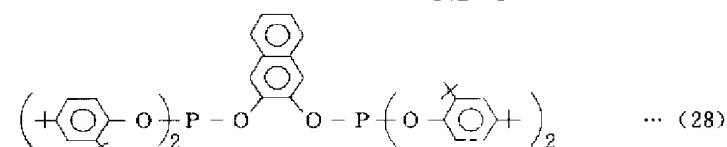
【0035】

【化6】



【0036】

【化7】



【0037】ここで上記各構造式中の置換基を表わす記号は、

【0038】

【化8】

$\text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{---}$ … 第3級ブチル基、
 $\text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{---}$ … イソプロピル基

$\text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{---}$ … 第3級アミル基、
 $\text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{---}$ … 第3級ヘキシル基

Me … メチル基、
 Ph … フェニル基

【0039】を夫々表わす。本発明方法では、反応系中に水素を共存させることにより、触媒活性を更に向上させることができる。その機構については明らかではないが、反応系中の不純物除去（例えば、共役ジエン等の反応阻害物質）、触媒活性種の生成促進、触媒安定性の寄与等種々推定され、いずれにせよ水素を共存させることで明らかに二量化反応活性は増大する。その使用量は特に限定されるものではなく触媒活性に好ましい結果をもたらす量を用いればよく、通常水素分圧として $0.01 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $0.1 \sim 20 \text{ kg/cm}^2$ である。

【0040】本発明で実施される低級オレフィンの二量化反応では、前記したニッケル化合物、一般式（I）で表わされるホスファイト化合物、有機アルミニウム化合物の各触媒成分をどのような順序で混合してもよいが、ニッケル化合物と一般式（I）で表わされるホスファイト化合物とを混合してから用いるか、これらの錯体として用いるのが好ましく、また、これらNi-P化合物と有機アルミニウム化合物とを低級オレフィン、例えばブテン類存在下で同時接触させることが、高活性で低分岐度の二量化オレフィン、例えばオクテン類を得るために好ましい。

【0041】また本発明方法では反応溶媒の使用は必須ではないが、反応に対して不活性な溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ドデシルベンゼン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素およびクロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素等を存在させて用いることができる。二量化反応での液相におけるニッケル成分の濃度は、通常 $10^{-2} \sim 10^2 \text{ mmol/l}$ である。各触媒成分間のモル比は二量化活性及び生成物分布に対して影響を与えるが、本発明における触媒中のニッケル化合物に対する有機アルミニウム化合物のモル比は、通常、 $2 \sim 100$ の範囲であり、好ましくは $5 \sim 50$ である。また、上記した一般式（I）で表わされるホスファイト化合物対ニッケル化合物のモル比は $0.1 \sim 20$ 、好ましくは $1.0 \sim 5$ である。

【0042】溶媒中のニッケル化合物に対する有機アルミニウム化合物のモル比が低すぎると、二量化反応中に微量存在する酸素や水分等と反応して触媒活性が急激に低下する。また必要以上に高い条件で行っても二量化活性の大幅な向上はなく、また経済的にも有利でない。また、上記特定のリン化合物対ニッケル化合物のモル比が低すぎると、二量化活性は低下し、生成オレフィンの分岐度が高くなる。逆に、高すぎると、有機アルミニウム化合物の存在量にもよるが、二量化活性は低下し、また経済的にも有利でない。

【0043】本発明で実施される二量化反応条件としては、反応温度は通常 $-10 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 80^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $10 \sim 80^\circ\text{C}$ であるが、これは

プロセスの生産性や使用するニッケル化合物および有機アルミニウム化合物の安定性等に依存して適宜設定される。反応圧力は触媒成分を低級オレフィン、例えば、ブテン類の液相中に充分存在させることが効果的であり、 $2 \sim 30 \text{ kg/cm}^2$ 程度が好ましい。また、本発明の二量化法では、反応原料中にメタン、エタン、プロパン、ブタン等のパラフィン系炭化水素や窒素、アルゴン、二酸化炭素等の不活性ガスを含有していても実施することができる。二量化反応方式としては連続式でも回分式でも実施することができる。

【0044】本発明の二量化法では反応条件、特に触媒濃度、反応温度、反応時間（接触時間）の生成物選択性に与える影響が大きい。一般的に、反応条件を高めることで反応活性は向上するが、三量化以上の反応性も増大してくるために所望の二量化オレフィンの選択性が低下し、特にノルマル体、モノメチル体の含有量の減少が起こる。

【0045】次に、前述した低級オレフィン、例えばブテン類の二量化反応で得た生成オレフィン、例えばオクテンを原料として生成オレフィンより炭素数が1個多いアルコールを製造する方法について詳細に説明する。本発明方法では、通常、先ず前記低級オレフィンの二量化反応で得た生成オレフィンを常圧あるいは減圧下で蒸留精製して少量含まれている高沸成分等を分離し、次いで、蒸留精製して得られた生成オレフィン留分を一酸化炭素および水素とヒドロホルミル化反応させて生成オレフィンよりも炭素数が1個多いアルデヒドを製造する。

【0046】上記ヒドロホルミル化反応は常法に従って行われる。ヒドロホルミル化反応条件も特に臨界的なものではなく、従来公知のロジウム法やコバルト法のいずれも使用出来る。ロジウム法の場合のロジウム源としては $\text{Rh}(\text{OAc})_3$ などの有機塩、 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 、 RhCl_3 などの無機塩あるいは $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{COD})]_2$ 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 、 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{Ph})_3$ 、 $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{CO})_2]_2$ 、 $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ などの錯体などいずれも使用できる。

【0047】コバルト法の場合のコバルト源としては、ラウリン酸コバルトなどの有機酸塩、 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ などの無機酸塩のほか、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{CoH}(\text{CO})_4$ などの錯体を使用できる。反応圧力としては、通常、常圧 $\sim 300 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、反応温度としては通常、 $50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、 H_2/CO 比としてはモル比で通常、 $1 \sim 10$ 、触媒濃度としては通常、 $0.1 \sim 1000 \text{ ppm}$ （Rh原子）の条件が採用される。配位子としてはトリフェニルホスフィン、トリフェニルホスファイトなどの有機リン化合物やそのオキシドが上記触媒に対するモル比で通常 $1 \sim 1000$ で適宜用いられる。

【0048】反応溶媒は用いなくても良いが、必要に応じて反応に不活性な溶媒、例えばベンゼン、トルエン、

キシレン、ドデシルベンゼン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジエチルフタレート、ジオクチルフタレート等のエステル類などが用いられる。また、ヒドロホルミル化反応により生成したアルデヒド類、アルコール類を溶媒とすることもできる。またアルデヒドの重縮合物などの高沸点副生物も用いることができる。反応方式は連続方式および回分方式のいずれでも行うことができる。

【0049】上記ヒドロホルミル化反応では、配位子の影響はもちろんのこと、使用する中心金属触媒によって生成するアルデヒドの構造が大きく異なってくる。即ち、一般的に、ロジウム触媒ではコバルト触媒に比較してヒドロホルミル化活性は極めて速いものの、内部異性化能が強いため分岐鎖状アルデヒドが生成し易い。ところが、前述した本発明で用いられるオクテン類は低分岐度であるため、ロジウム法ヒドロホルミル化反応を実施しても最終的に得られるアルコールは比較的low branchingのもの（低分岐度のもの）が得られ、かつヒドロホルミル化活性も増大するという利点がある。

【0050】次に、得られたアルデヒドの水素化反応によりアルコールを製造するが、これは通常の方法で行なうことができる。即ち、Ni, Cr, Cu等の通常の水素化触媒により、反応圧力は通常、常圧～150 kg/cm² G、反応温度は通常40℃～300℃で行われる。次いで通常の蒸留精製によりアルコールを得ることができる。

【0051】上記のようにして得られたアルコール、特にブテン類を原料として製造される炭素数9のアルコール（INA）は、無水フタル酸、アジピン酸等の酸と通常の方法でエステル化反応させ、次いで精製することにより可塑剤（例えばフタレート可塑剤）とすることが出来、得られた可塑剤は優れた性能を有する。

【0052】

【実施例】以下、本発明の具体的な態様を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。

【0053】実施例1

脱気後窒素置換した内容積70mlのステンレス鋼製マイクロオートクレーブにオクタン酸ニッケル8.28mg及びトリス（2-メープチルフェニル）ホスファイトをニッケル原子1モルあたり3モル（P/Ni=3）含むm-キシレン溶液と、ジクロロエチルアルミニウム38.1mg（Al/Ni=12.5）を含むペンタン溶液を窒素雰囲気下で仕込んだ。次にトランス-2-ブテン20mlを仕込み、マイクロオートクレーブを密閉し、40℃で5時間攪拌して反応を行った。反応終了後マイクロオートクレーブを室温まで冷却してから、未反応ガスを

パージした後2mlのメタノールを添加して反応を停止させた。

【0054】反応液はガスクロマトグラフィー（カラム；島津製作所（株）製CBP1キャピラリー0.25φ×50mおよび10%SE-30/Chromosorb 2m）分析法で生成物濃度を分析した。結果を表-1に示す。

【0055】比較例1

実施例1においてホスファイト化合物を添加しない以外は同様の方法でトランス-2-ブテンの二量化反応を実施した。反応結果を表-1に示す。

【0056】比較例2及び3

実施例1においてトリス（2-メープチルフェニル）ホスファイトの代わりにそれぞれトリフェニルホスファイト、トリエチルホスファイトをニッケル原子1モルあたり3モル（P/Ni=3）使用した以外は同様の方法でトランス-2-ブテンの二量化反応を実施した。反応結果を表-1に示す。

【0057】実施例2～9

実施例1においてトリス（2-メープチルフェニル）ホスファイトの代わりに表-1に示す各種ホスファイト化合物をニッケル原子1モルあたりリン原子3モル相当（P/Ni=3）使用した以外は同様の方法でトランス-2-ブテンの二量化反応を実施した。反応結果を表-1に示す。

【0058】実施例10

実施例1においてオクタン酸ニッケルの代わりにビス（アセチルアセトナート）ニッケル3.19mg及びトリス（2-メープチルフェニル）ホスファイトの代わりにトリス（2,4-ジ-メープチルフェニル）ホスファイトをニッケル原子1モルあたり3モル（P/Ni=3）使用した以外は同様の方法でトランス-2-ブテンの二量化反応を実施した。反応結果を表-1に示す。

【0059】実施例11

実施例1において、トランス-2-ブテンを仕込んだ後、水素ガスを全圧が5 kg/cm²・Gとなるまで圧入した以外は同様の方法でトランス-2-ブテンの二量化反応を実施した。反応結果を表-1に示す。

【0060】比較例4

実施例11においてホスファイト化合物を添加しない以外は同様の方法でトランス-2-ブテンの二量化反応を実施した。反応結果を表-1に示す。

【0061】比較例5及び6

実施例11においてトリス（2-メープチルフェニル）ホスファイトの代わりに夫々トリフェニルホスファイト、トリエチルホスファイトをニッケル原子1モルあたり3モル（P/Ni=3）使用した以外は同様の方法でトランス-2-ブテンの二量化反応を実施した。反応結果を表-1に示す。

【0062】実施例12～19

実施例11においてトリス(2-tert-ブチルフェニル)ホスファイトの代わりに、表-1に示す各種ホスファイト化合物をニッケル原子1モルあたり3モル(P/Ni=3)使用した以外は同様の方法で、トランス-2-ブテンの二量化反応を実施した。反応結果を表-1に示す。

【0063】実施例20

実施例11においてオクタン酸ニッケルの代わりにビス(1,5-シクロオクタンジエン)ニッケル(0)3.33mg及びトリス(2-tert-ブチルフェニル)ホスファイトをニッケル原子1モルあたり3モル(P/Ni=3)及びジクロロエチルアルミニウム19.05mg(A1/Ni=12.5)使用し、トランス-2-ブテ

ン20mlを水素加圧下(5kg/cm²・G)40℃で2時間攪拌して反応を行った以外は同様の方法でトランス-2-ブテンの二量化反応を実施した。反応結果を表-1に示す。

【0064】実施例21及び比較例7

実施例20においてトリス(2-tert-ブチルフェニル)ホスファイトの代わりに表-1に示すホスファイト化合物をニッケル原子1モルあたり3モル(P/Ni=3)使用した以外は同様の方法でトランス-2-ブテンの二量化反応を実施した。反応結果を表-1に示す。

【0065】

【表1】

表 - 1

例 No.	ホスファイト化合物	オリゴマー収率※1 (%)			C ₈ オレフィン骨格分布※2 (%)			平均分岐度
		C ₈ オレフィン	C ₁₂ オレフィン	C ₁₆ オレフィン	n-体	3-Me-体	3,4-Me ₂ -体	
実施例1	$P\left(O-\overset{\text{X}}{\text{C}_6\text{H}_4}\right)_3$	65.1	3.7	trace	6.0	78.5	15.5	1.10
比較例1	—	29.3	1.0	0.3	5.1	63.8	31.0	1.26
比較例2	$P\left(O-\text{C}_6\text{H}_5\right)_3$	14.1	trace	0	3.6	70.7	25.8	1.22
比較例3	$P\left(OEt\right)_3$	5.4	2.0	trace	7.9	64.4	27.6	1.20
実施例2	$P\left(O-\overset{\text{X}}{\text{C}_6\text{H}_4}\right)_3$	61.9	3.2	trace	6.0	80.6	13.4	1.07
実施例3	$P\left(O-\overset{\text{X}}{\text{C}_6\text{H}_4}\right)_3$	65.8	3.6	trace	6.2	78.5	15.3	1.09

【0066】

【表2】

表 - 1 (つづき)

例 No.	ホスファイト化合物	オリゴマー収率※ ¹ (%)			C ₈ オレフィン骨格分布※ ² (%)			平均 分岐度
		C ₈ オレフィン	C ₁₂ オレフィン	C ₁₆ オレフィン	n-体	3-Me-体	3,4-Me ₂ -体	
実施例4	$\text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$	64.2	3.7	trace	5.9	78.6	15.5	1.10
実施例5	$\text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$	63.0	3.6	trace	6.3	78.3	15.4	1.09
実施例6	$\text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}-\text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2$	69.4	3.8	trace	5.6	79.2	15.2	1.10
実施例7	$\text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}-\text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2$	70.0	4.1	trace	5.2	77.2	17.6	1.12

【0067】

【表3】

表 - 1 (つづき)

例 No.	ホスファイト化合物	オリゴマー収率※ ¹ (%)			C ₈ オレフィン骨格分布※ ² (%)			平均 分岐度
		C ₈ オレフィン	C ₁₂ オレフィン	C ₁₆ オレフィン	n-体	3-Me-体	3,4-Me ₂ -体	
実施例8	$\text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}-\text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2$	67.8	3.7	trace	5.7	78.2	16.1	1.10
実施例9	$\text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}-\text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2$	50.5	1.8	0	5.7	77.4	16.8	1.11
実施例10	$\text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$	59.3	2.7	0	6.1	79.6	14.3	1.08
実施例11	$\text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$	84.1	12.8	1.7	5.0	79.3	15.7	1.11

【0068】

【表4】

表 - 1 (つづき)

例 No	ホスファイト化合物	オリゴマー収率 ^{※1} (%)			C ₈ オレフィン骨格分布 ^{※2} (%)			平均 分岐度
		C ₈ オレフィン	C ₁₂ オレフィン	C ₁₆ オレフィン	n-体	3-Me-体	3,4-Me ₂ -体	
比較例4	—	28.2	0.9	trace	9	61	30	1.21
比較例5	$P(O-C_6H_5)_3$	18.4	trace	trace	4	71	25	1.21
比較例6	$P(OEt)_3$	8.4	2.1	trace	8	64	28	1.20
実施例12	$P(O-C_6H_4-X)_3$	85.0	12.9	1.7	6	79	15	1.09
実施例13	$P(O-C_6H_3(X)-)_3$	84.5	12.1	1.4	6	79	15	1.09
実施例14	$P(O-C_6H_4-X)_3$	84.0	11.7	1.2	6	78	16	1.10

【0069】

【表5】

表 - 1 (つづき)

例 No	ホスファイト化合物	オリゴマー収率 ^{※1} (%)			C ₈ オレフィン骨格分布 ^{※2} (%)			平均 分岐度
		C ₈ オレフィン	C ₁₂ オレフィン	C ₁₆ オレフィン	n-体	3-Me-体	3,4-Me ₂ -体	
実施例15	$P(O-C_6H_4-X)_3$	82.5	10.1	1.2	6	78	16	1.10
実施例16	$+(C_6H_4)-O-P(O-C_6H_4-X)_2$	85.5	12.5	2.0	5	78	17	1.12
実施例17	$(C_6H_4-X)_2P(O-C_6H_4-X)_2$	85.2	12.3	1.6	5	77	18	1.13
実施例18	$(C_6H_4-X)_2P(O-C_6H_4-X)_2$	83.4	11.6	1.5	6	78	16	1.10

【0070】

【表6】

表 - 1 (つづき)

例 No.	ホスファイト化合物	オリゴマー収率 ※1 (%)			C ₈ オレフィン骨格分布 ※2 (%)			平均 分岐度
		C ₈ オレフィン	C ₁₂ オレフィン	C ₁₆ オレフィン	n-体	3-Me-体	3,4-Me ₂ -体	
実施例19		75.0	7.9	0.7	5	79	16	1.11
実施例20		78.0	7.4	0.5	5	78	17	1.12
実施例21		70.5	5.5	0.3	5	78	17	1.12
比較例7		41.9	1.4	trace	4	72	24	1.20

※1) : 仕込みブテンに対する生成オリゴマーの重量%

※2) : 生成した全オクテン類に対する各骨格異性体のmol%

n-体: n-オクテン、 3-Me-体: 3-メチルヘプテン、

3, 4-Me₂-体: 3, 4-ジメチルヘキセン。

【0071】実施例22

(1) オクテン類の合成

モレキュラシーブ13Xにより充分脱水したトランス-2-ブテン1.71kgおよびエチルアルミニウムジクロリド(25.45mmol)/n-ヘプタン溶液を内容積5リットルのSUS製誘導攪拌型オートクレーブに窒素雰囲気下で仕込んだ。次にオートクレーブを攪拌させた状態で、予めオートクレーブに接続してある触媒容器に仕込んであったオクタン酸ニッケル(2.05mmol)のキシレン溶液及びトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(6.15mmol)のキシレン溶液を水素加圧下でオートクレーブに圧入することで反応を開始させ、45℃、全圧7.5kg/cm²Gで3時間反応させた。反応後、10%硫酸水溶液で処理して触媒を不活性化した後、有機相を分離した。この有機相の一部を5%Pd/C触媒を用いて水添処理した後、ガスクロマトグラフィーで生成オクテン類の骨格構造を分析した結果を以下に示す。n-オクテン 7%、3-メチルヘプテン 80%、3,4-ジメチルヘキセン13%、平均分岐度=1.06

【0072】(2) 蒸留によるオクテン留分の取得

上記(1)で得られた二量化反応液を、内径30mm×5段のオールダーショウ型蒸留器にて常圧で精留し、軽沸溶媒および高沸生成物及び触媒成分を分離することで塔頂温度~127℃までのオクテン留分を取得した。

【0073】(3) アルコールの合成

内容積1リットルのSUS製誘導攪拌型オートクレーブに窒素雰囲気下で、上記(2)で得たオクテン留分600ml及びCO₂(CO)₈ 3.50gを加え、H₂/CO=1のオキシガスで全圧150kg/cm²Gに保持し、130℃で反応させた。8時間後にガスの吸収

が無くなったので、反応器を室温まで冷却し、3%NaOH水溶液を圧入してコバルト触媒を失活させた後、更に冷却し、オキシガスを放出した後、反応液を全量取り出し、液々分離して有機相を取得した。次いで、圧力10mmHgの減圧単蒸留によりアルデヒドおよびアルコールを取得した。

【0074】次に、内容積1リットルのSUS製誘導攪拌型オートクレーブに窒素雰囲気下で、上記単蒸留の取得液600ml及びニッケルクロム担持固体触媒60gを仕込み、水素ガスで全圧100kg/cm²Gに保持し、反応温度150℃で反応させた。4時間後、ガス吸収が止まったのでオートクレーブを冷却し、水素ガスを放出した後反応液を全量取り出し、固体触媒を濾過して取り除いた後、内径30mm×5段のオールダーショウ型蒸留器で精留した。

【0075】(4) 可塑剤の合成と評価

上記(3)で得たINAと無水フタル酸とを常法によりエステル化し可塑剤とした。次いで、可塑剤/塩化ビニル樹脂=67/100(重量比)で混合し、常法により軟質塩化ビニル樹脂とし、種々の試験を行った。結果を表-2に示す。

【0076】比較例8

実施例22のオクテン類の合成で、トランス-2-ブテンの二量化反応触媒としてホスファイト化合物を使用せず、オクタン酸ニッケル-エチルアルミニウムジクロリド-水素触媒系で45℃で5時間反応を実施した以外は、実施例22と同様の方法で可塑剤の合成及び評価までを実施した。結果を表-2に示す。

【0077】なお、上記二量化反応で得たオクテン類の水添骨格構造を分析した結果を以下に示す。n-オクテン 9%、3-メチルヘプテン 60%、3,4-ジメ

チルヘキセン31%、平均分岐度=1.22

【0078】比較例9

実施例22のオクテン類の合成で、二量化反応触媒のホスファイト化合物としてトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトの代わりにトリフェニルホスファイトを用いた以外は、実施例22と同様の方法で可塑剤の合成及び評価までを実施した。結果を表-2に示

す。

【0079】なお、上記二量化反応で得たオクテン類の水添骨格構造を分析した結果を以下に示す。n-オクテン 4%、3-メチルヘプテン 70%、3,4-ジメチルヘキセン26%、平均分岐度=1.22

【0080】

【表7】

表-2

	実施例22	比較例8	比較例9
可 塑 化 効 率 〔100%モジュラス〕(kg/cm ²)	76	78	77
揮 発 減 量 (％) 〔120℃×5日〕	14.2	14.9	15.0
低 温 柔 軟 温 度 (℃)	-38.2	-36.6	-36.7
ケ ロ シ ン 抽 出 (％) 〔室温、1日〕	42.4	41.8	41.0
電 気 抵 抗 〔×10 ¹³ Ω・cm〕	2.3	2.5	2.4

【0081】

【発明の効果】本発明の低級オレフィンの二量化法では、高活性で分岐度の低いオレフィン混合物を経済性良

く製造することができ、また該オレフィン類を用いて製造されるアルコールは、可塑剤原料として総合的に優れた性能を示すものであり、工業的利用価値が大きい。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

// C07B 61/00

識別記号

300

序内整理番号

F I

技術表示箇所